Journal of the Korean Chemical Society
1994, *Vol. 38, No. 3*
Printed in the Republic of Korea

메틸기를 포함한 새로운 거대고리 크라운 에테르의 합성

張勝鉉* · 金東俊 · 金載庸 · 李甲得†
대구대학교 자연과학대학 화학과
†동국대학교 자연과학대학 화학과
(1993. 12. 6 접수)

Syntheses of New Macrocyclic Crown Ethers Containing Methyl Groups

Seung Hyun Chang*, Dong Jun Kim, Jae Yong Kim, and Kap Duk Lee†
Department of Chemistry, Taegu University, Kyongsan, 713-714, Korea
†Department of Chemistry, Dongguk University, Kyungju 780-714, Korea
(Received December 6, 1993)

요 약. Methyl기를 포함하는 새로운 5종의 crown ether를 합성하였다. 2,3,4,5 : 9,10,11,12-Dibenzo-8,8-dimethyl-15,18,1-trioxacycloeicosane, 2,3,4,5 : 9,10,11,12-dibenzo-8,8-dimethyl-15,18,21,1-tetraoxacyclotricosane, 2,3,4,5 : 9,10,11,12-dibenzo-8,8-dimethyl-15,18,21,24,1-pentaoxacyclohexacosane, 2,3,4,5 : 9,10,11,12 : 22,23,24,25 : 29,30,31,32-tetrabenzo-8,8,28,28-tetramethyl-15,18,21,35,38,1-hexaoxacyclotetracontane 그리고 2,3,4,5 : 9,10,11,12 : 25,26,27,28 : 32,33,34,35-tetrabenzo-8,8,31,31-tetramethyl-15,18,21,24,38,41,44,1-octaoxacyclohexatetracontane은 MOH(M = Na, K) 존재하에서 4,4'-isopropylidenediphenol과 di-, tri- 그리고 tetraethyleneglycol ditosylate의 반응에 의해 합성하였다. Diethyleneglycol ditosylate, triethyleneglycol ditosylate, tetraethyleneglycol ditosylate는 NaOH 존재하에서 diethyleneglycol, triethyleneglycol 그리고 tetraethyleneglycol과 *p*-toluenesulfonylchloride의 반응에 의해 합성하였다.

ABSTRACT. Five new crown ethers containing methyl groups were synthesized. 2,3,4,5 : 9,10,11,12-Dibenzo-8,8-dimethyl-15,18,1-trioxacycloeicosane, 2,3,4,5 : 9,10,11,12-dibenzo-8,8-dimethyl-15,18,21,1-tetraoxacyclotricosane, 2,3,4,5 : 9,10,11,12-dibenzo-8,8-dimethyl-15,18,21,24,1-pentaoxacyclohexacosane, 2,3,4,5 : 9,10,11,12 : 22,23,24,25 : 29,30,31,32-tetrabenzo-8,8,28,28-tetramethyl-15,18,21,35,38,1-hexaoxacyclotetracontane and 2,3,4,5 : 9,10,11,12 : 25,26,27,28 : 32,33,34,35-tetrabenzo-8,8,31,31-tetramethyl-15,18,21,24,38,41,44,1-octaoxacyclohexatetracontane were synthesized by reaction of 4,4'-isopropylidenediphenol with di-, tri- and tetraethyleneglycol ditosylate in the presence of MOH(M = Na, K). Di-, tri- and tetraethyleneglycol ditosylate were synthesized by reaction of *p*-toluenesulfonylchloride with diethyleneglycol, triethyleneglycol and tetraethyleneglycol in the presence of NaOH.

서 론

C. J. Pedersen에 의해 crown ether가 합성된 후 이 화합물과 금속이온의 특이적 착물형성에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[1,2]. 특히 crown ether 고리의 hole 크기를 변화시키거나 산소 원자 대신 질소, 유황 등으로 다양하게 바꾸면서 금속 착물 능력에 차이를 갖게 할 수 있게 되었다[3~5]. 또한 여러가지 치환기를 붙이거나 crown ether에 구조적 변화를 주어 다양한 능력을 부여하려는 노력이 계속되고 있다[6,7]. 그 결과 cryptand, spherand 등 착물 형성 능력이 매우 좋은 리간드를 합성하게 되었다[8~10]. 여기에 합성된 calixarene, cyclodextrine은 더욱 좋은 리간드로서 센서 등과 같은 가능성을 크게 나타내게 되었다[11,12]. 이러한 여러가지 crown ether를

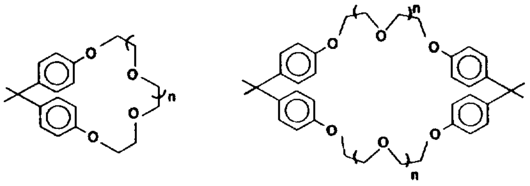


Fig. 1.

포함한 리간드들은 키랄성인 물질의 분리, 음이온 분리, 생체막에서의 이동, 폐수의 중금속 정화, 상이동 촉매 등 많은 분야에 적용되고 있다[5,13~20].

본 연구에서는 methyl기를 포함하는 5개의 crown ether를 새로이 합성하였다(*Fig.* 1).

실 험

시약 및 기기. Diethyleneglycol, triethyleneglycol, tetraethyleneglycol 그리고 4,4'-isopropylidenediphenol은 Aldrich사의 특급제품을 사용하였고 *n*-butanol, chloroform, glacial acetic acid, potassium hydroxide, aluminum oxide, methanol, ethanol, ethyl acetate, *t*-butanol는 Fluka사의 특급제품을 사용하였다. *p*-Toluenesulfonyl chloride는 Tokyo Kasei사의 특급제품을 사용하였으며, magnesium sulfate는 Junsei chemical사의 특급제품을 사용하였고 silica gel은 Merck사의 1급제품을, sodium hydroxide는 Kanto chemical사의 특급제품을 사용하였다. 4,4'-Isopropylidenediphenol은 glacial acetic acid에서 재결정하여 사용하였으며, *n*-butanol과 *t*-butanol은 magnesium sulfate로 수분을 제거하여 사용하였다.

합성된 crown ether의 확인을 위해 IR-spectrum은 Shimadzu IR-470 spectrophotometer를 사용하여 neat법 및 KBr-tablet법으로 측정하였고, ^{1}H-NMR spectrum은 Bruker(300 MHz) spectrophotometer로부터 $CDCl_3$ 용액에서 TMS를 내부 기준물질로 사용하여 측정하였다.

합 성

Tetraethyleneglycol ditosylate 1. H_2O 100 m*l*에 NaOH 21.05 g(0.5 mole)을 용해하고 건조시킨 THF 150 m*l*에 tetraethyleneglycol 48.56 g(0.25 mole)을 용해하였다. 위 두 용액을 1000 m*l* 용량의 3구 플라스크에 넣고 0~5℃를 유지하여 약 6시간 동안 교반하였다. 300 m*l*의 건조시킨 THF에 *p*-toluenesulfonyl chloride 114.39 g(0.6 mole)을 용해하여 0~5℃를 유지한 반응기에 6시간 동안 한 방울씩 가하였다. 같은 온도에서 12시간 교반하고 0℃로 냉각된 10%-HCl 수용액 220 m*l*를 주입하였다. 곧 두 층으로 분리되며 유기층을 분리하고 수층에 남은 유기물을 benzene으로 추출하여 이를 유기층과 합한 후 감압회전 증발기로 용매를 제거하고 CH_2Cl_2에 잔여물을 녹여서 $MgSO_4$로 건조한 후 용매와 건조제를 제거하여 담황갈색 유상물 **1**을 얻었다.

수득량: 112.9 g(90%); IR(neat): 3000~3050(Ar-H st), 2600~2980(C-H st), 1600(Ar C=C st), 1350 (S=O asymmetric), 1175(S=O symmetric), 1100~1140 cm^{-1}(C-O-C st); ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ 2.40(s, 6, Ar-CH_3), 3.53(q, 12, CH_2-O-CH_2), 3.97(q, 4, S-O-CH_2), 7.13(d, 4, C-Ar-H), 7.57(d, 4, S-Ar-H).

Triethyleneglycol ditosylate 2. H_2O 100 m*l*에 NaOH 21.05 g(0.5 mole)을 용해하고 건조시킨 THF 150 m*l*에 triethyleneglycol 37.54 g(0.25 mole)을 용해하였다. 위 두 용액을 1000 m*l* 용량의 3구 플라스크에 넣고 0~5℃를 유지하여 약 6시간 동안 교반하였다. 300 m*l*의 건조시킨 THF에 *p*-toluenesulfonyl chloride 114.39 g(0.6 mole)을 용해하여 0~5℃를 유지한 반응기에 6시간 동안 한 방울씩 가하였다. 같은 온도에서 12시간 교반하고 0℃로 냉각된 10%-HCl 수용액 220 m*l*를 주입하였다. 곧 두 층으로 분리되며 유기층을 분리하여 용매는 증발시키고 고체물을 60℃에서 건조하고 MeOH로 재결정하여 흰색 결정 **2**를 얻었다.

수득량: 92.86 g(81%); mp.: 78~79℃; IR(KBr): 3000~3050(Ar-H st), 2680~2980(C-H st), 1600(Ar C=C st), 1350(S=O asymmetric), 1175(S=O symmetric), 1100~1140 cm^{-1}(C-O-C st); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 2.45(s, 6, Ar-CH_3), 3.52(q, 8, CH_2-O-CH_2), 4.03(q, 4, S-O-CH_2), 7.33(d, 4, C-Ar-H), 7.77(d, 4, S-Ar-H).

Diethyleneglycol ditosylate 3. 화합물 **2**와 유사한 방법으로 합성하였다. Diethyleneglycol 26.53 g (0.25 mole)과 *p*-toluenesulfonyl chloride 114.39 g

(0.6 mole)을 사용하여 흰색결정 **3**을 얻었다.

수득량 : 72.5 g(70%); mp.: 90~92℃ ; IR(KBr) : 3000~3050(Ar-H st), 2600~2980(C-H st), 1600(Ar C=C st), 1350(S=O asymmetric), 1175(S=O symmetric), 1100~1140 cm^{-1}(C-O-C st); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 2.44(s, 6, Ar-CH_3), 3.52(q, 4, CH_2-O-CH_2), 4.07(q, 4, S-O-CH_2), 7.26(d, 4, C-Ar-H), 7.68(d, 4, S-Ar-H).

2,3,4,5 : 9,10,11,12-Dibenzo-8,8-dimethyl-15, 18,1-trioxacycloeicosane 4. 4,4'-Isopropylidenediphenol 2.28 g(0.01 mole)과 건조시킨 *t*-BuOH 170 m*l*를 500 m*l* 용량의 3구 플라스크에 넣고 Ar 기류하에서 40℃로 가열한다. 반응기에 NaOH 0.8 g(0.02 mole)을 가하고 1시간 후 diethyleneglycol ditosylate **3** 4.14 g(0.01 mole)을 건조시킨 1,4-dioxane 75 m*l*에 완전히 용해시켜 6시간 동안 한 방울씩 가하였다. 반응기를 60℃로 유지하면서 48시간 동안 지속시킨 후 실온에서 냉각하여 고체물을 여과하고 감압회전증발기로 용매를 제거하였다. 갈색 액체물을 benzene에 용해하고 물을 가하여 남은 염을 제거하였다. 유기층을 분리하여 benzene을 제거한 후 CH_2Cl_2에 녹여 $MgSO_4$로 수분을 제거한 후 silical gel을 충진제로 사용한 column chromatography법에 의하여 $CHCl_3$: MeOH(98 : 2)로 용리시키고 alumina을 충진제로 사용하여 2차 용리시켜 흰색 고체 **4**를 얻었다.

수득량 : 0.6 g(20%); mp.: 183~184℃ ; IR(KBr): 3020(Ar-H st), 2800~2980(C-H st), 1600(Ar C=C st), 1090~1160(C-O-C aliphatic asymmetric), 1060 cm^{-1}(C-O-C aromatic symmetric); ^{1}H-NMR($CDCl_3$) : δ 1.61(s, 6, Ar-C-CH_3), 3.84~3.89(m, 4, Ar-O-C-CH_2), 4.06(q, 4, Ar-O-CH_2), 6.73~6.77(m, 4, O-Ar-H), 7.04~7.10(m, 4, C-Ar-H).

2,3,4,5 : 9,10,11,12-Dibenzo-8,8-dimethyl-15, 18,21,1-tetraoxacyclotricosane 5. 화합물 **4**와 유사한 방법으로 합성하였다. 4,4'-Isopropylidenediphenol 2.28 g(0.01 mole)과 triethyleneglycol ditosylate **2** 4.58 g(0.01 mole)을 사용하여 갈색액체물 **5**를 얻었다.

수득량 : 1.0 g(29%); IR(neat): 3020(Ar-H st), 2800~2960(C-H st), 1600(Ar C=C st), 1090~1160(C-O-C aliphatic asymmetric), 1060 cm^{-1}(C-O-C aromatic symmetric); ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ 1.60(d, 6, Ar-C-CH_3), 3.71(d, 4, Ar-O-C-C-O-CH_2), 3.80(t, 4, Ar-O-C-CH_2), 4.08(t, 4, Ar-O-CH_2), 6.80(d, 4, O-Ar-H), 7.09(d, 4, C-Ar-H).

2,3,4,5 : 9,10,11,12-Dibenzo-8,8-dimethyl-15, 18,21,24,1-pentaoxacyclohexacosane 6. 화합물 **4**와 유사한 방법으로 합성하였다. 4,4'-Isopropylidenediphenol 2.28 g(0.01 mole)과 tetraethyleneglycol ditosylate **1** 5.02 g(0.01 mole)을 사용하여 연한 갈색액체물 **6**을 얻었다.

수득량 : 1.35 g(35%); IR(neat): 3020(Ar-H st), 2800~2960(C-H st), 1600(Ar C=C st), 1090~1160 (C-O-C aliphatic asymmetric), 1060 cm^{-1}(C-O-C aromatic symmetric); ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ 1.61(d, 6, Ar-C-CH_3), 3.68(q, 8, Ar-O-C-C-O-C_2H_4), 3.79 (t, 4, Ar-O-C-CH_2), 4.08(d, 4, Ar-O-CH_2), 6.75~6.80(m, 4, O-Ar-H), 7.06(q, 4, C-Ar-H).

2,3,4,5 : 9,10,11,12 : 22,23,24,25 : 29,30,31,32-Tetrabenzo-8,8,28,28-tetramethyl-15,18,21,35,38, 1-hexaoxacyclotetracontane 7. Ar 기류하에서 4,4'-isopropylidenediphenol 2.28 g(0.01 mole)을 500 m*l* 용량의 3구 플라스크에 넣고 건조시킨 *n*-BuOH 40 m*l*와 NaOH 0.4 g(0.01 mole)을 넣어 30분 동안 환류시켰다. 반응기에 diethyleneglycol ditosylate **3** 2.12 g(0.005 mole)을 건조시킨 1,4-dioxane 30 m*l*에 용해하여 2시간 동안 한 방울씩 가하였다. 1시간 후 NaOH 0.4 g(0.01 mole)을 넣고 30분 동안 환류시켰다. 150 m*l*의 건조시킨 *n*-BuOH를 넣고 diethyleneglycol ditosylate **3** 2.12 g(0.005 mole)을 건조시킨 1, 4-dioxane 30 m*l*에 완전히 용해하여 4시간 동안 한 방울씩 가하였다. 반응기를 60℃에서 추가로 48시간 교반하고 반응기를 실온에서 방냉한 후 고체물을 여과하였다. 감압회전증발기로 용매를 제거하고 남은 물질에 benzene 150 m*l*를 가하여 녹지 않는 물질은 여과하고, 여과된 용액에 70 m*l*를 가하고 유기층을 분리하여 용매를 제거하였다. 추출물을 CH_2Cl_2에 녹여 $MgSO_4$를 첨가하여 48시간 동안 방치, 수분을 충분히 제거한 후 silica gel을 충진제로 사용한 column chromatography법에 의하여 $CHCl_3$: MeOH(95 : 5)로 용리시켜 용매를 제거하고 이를 다

시 alumina를 충진제로 사용하여 2차 용리시킨 후 건조하여 갈색 고체물 7을 얻었다.

수득량 : 1.19 g(40%); mp.: 56~57℃ ; IR(KBr): 3020(Ar-H st), 2800~2960(C-H st), 1600(Ar C=C st), 1090~1160(C-O-C aliphatic asymmetric), 1060 cm^{-1}(C-O-C aromatic symmetric); ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ 1.60(s, 12, Ar-C-CH_3), 3.80(t, 8, Ar-O-C-CH_2), 4.05(t, 8, Ar-O-CH_2), 6.77(d, 8, O-Ar-H), 7.06(d, 8, C-Ar-H).

2,3,4,5 : 9,10,11,12 : 25,26,27,28 : 32,33,34,35-Tetrabenzo-8,8,31,31-tetramethyl-15,18,21,24,38,41,44,1-octaoxacyclohexatetracontane 8. 화합물 7과 유사한 방법으로 합성하였다. 4,4'-Isopropylidenediphenol 2.28 g(0.01 mole)과 triethyleneglycol ditosylate **2** 4.58 g(0.01 mole)과 KOH를 사용하여 연한 노란색 반고체물 **8**을 얻었다.

수득량 : 1.03 g(30%); IR(neat): 3020(Ar-H st), 2800~2960(C-H st), 1600(Ar C=C st), 1090~1160 (C-O-C aliphatic asymmetric), 1060 cm^{-1}(C-O-C aromatic symmetric); ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ 1.60(s, 12, Ar-C-CH_3), 3.71(d, 8, Ar-O-C-C-O-CH_2), 3.80 (q, 8, Ar-O-C-CH_2), 4.05(q, 8, Ar-O-CH_2), 6.77~6.80(m, 8, O-Ar-H), 7.06~7.11(m, 8, C-Ar-H).

결과 및 고찰

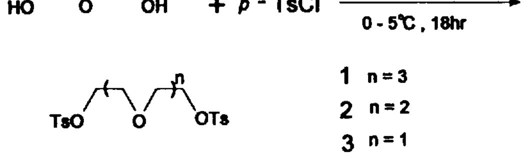
Ethyleneglycol ditosylate류(1, 2, 3)의 합성. Ethyleneglycol ditosylate류는 THF에 녹아 있는 ethylenenglycol과 물에 녹인 NaOH의 작용으로 ethyleneglycoxide 과정을 거쳐 *p*-toluenesulfonyl chloride의 치환으로 합성하였다(*Scheme* 1). 건조시킨 THF 용매에 1 mole의 ethyleneglycol과 1.2 mole의 *p*-toluenesulfonyl chloride를 반응시켜 얻었다.

생성물의 IR spectrum 관찰에서 1350 cm^{-1}와 1175 cm^{-1}는 SO_2 stretching이고, 1600 cm^{-1}에서는 aromatic carbon stretching으로 ethyleneglycol에서 -OH의 H가 TsCl의 Ts로 치환되었음을 나타내어 준다. 또한 ^{1}H-NMR에서 δ 2.40~2.45(Ar-CH_3 6H), δ 3.97~4.25(S-O-CH_2 4H), δ 7.13, δ 7.33, δ 7.26(C-Ar-H 4H) 그리고 δ 7.57, δ 7.77, δ 7.68(S-Ar-H 4H)에서 나타나는 peak로 Ts 치환을 뒷받침해 준다.

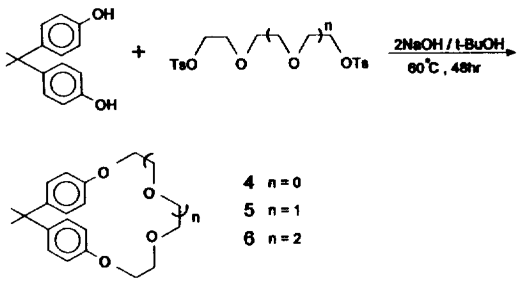
Diethyleneglycol ditosylate와 triethyleneglycol ditosylate는 흰색 고체로 얻어졌으며, tetraethyleneglycol ditosylate는 연노란색의 유상물을 얻었다. 수율은 **1**(90%), **2**(81%) 그리고 **3**(70%)로 나타났다.

Monomer(4, 5, 6)의 합성. Monomer **4, 5, 6**은 1단계 반응으로 합성하였다. 4,4'-Isopropylidenediphenol과 기합성한 di- **3**, tri- **2** 및 tetraethyleneglycol ditosylate **1**을 각각 1 : 1 반응시켜 얻는다 (*Scheme* 2). 각각의 목적물은 **4**(20%), **5**(29%), 그리고 (35%)의 수율로 얻어졌으며, 단위체 -CH_2-O-CH_2-가 증가함에 따라 수율이 증가하였다.

Monomer의 IR에서 1350 cm^{-1}와 1175 cm^{-1}의 SO_2 stretching의 사라짐으로 1차 확인할 수 있고, ^{1}H-NMR에서 aromatic 수소의 환경변화로(Ts의 수소가 bis-phenol A의 수소로), δ 7.13~7.68 사이의 Ts의 Ar-H 피크가 δ 6.73~7.10 사이의 bis-phenol A의 Ar-H가 나타남으로해서 monomer의 합성을 확인할 수 있었다. 그리고 합성물 **4**는 흰색 고체를 얻었고 합성물 **5**는 갈색유상물을 얻었으며, 합성물 **6**은 연한 갈색유상물을 얻었다. *Fig.* 2에서 ^{1}H-NMR 피크를 보면 크라운 에테르에서 에데르의 단위체 (-CH_2-O-CH_2-)가 늘어감에 따라서 피크의 변화를 확인할 수 있다. 즉 **4**에서는 δ 3.71에서 나타나지 않던 피크가 **5**에서는 4개의 수소 피크(c)가 나타나고, **6**에서는 8개의 수소 피크(c)가 나타났다.



Scheme 1.



Scheme 2.

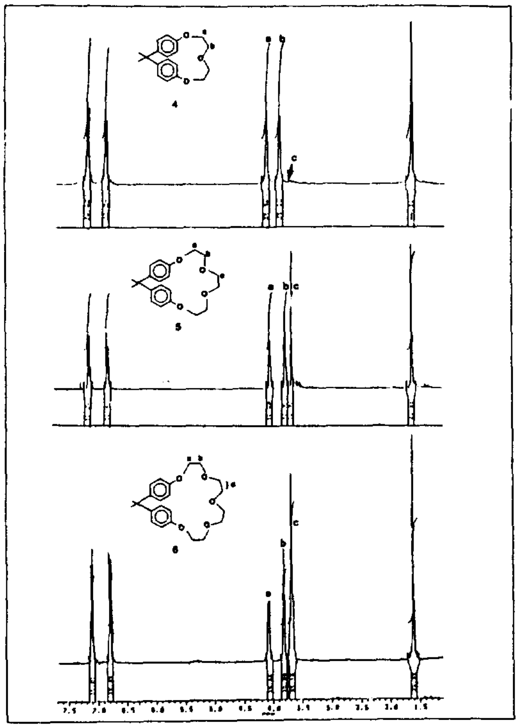


Fig. 2. ^{1}H-NMR spectrums of compounds **4**, **5**, **6**.

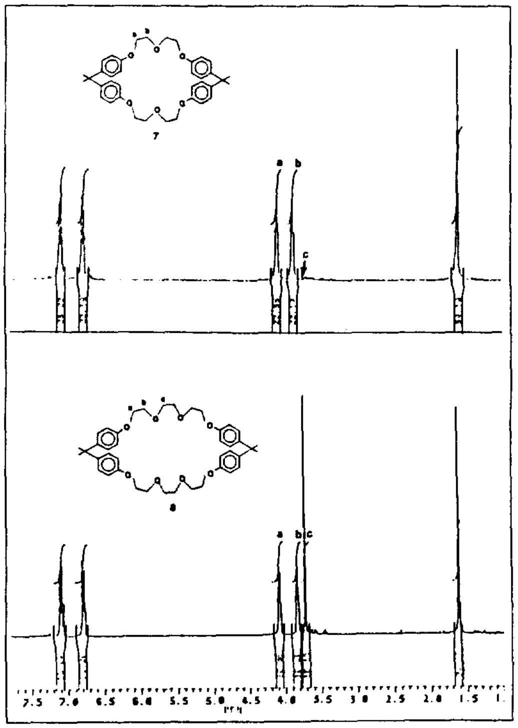
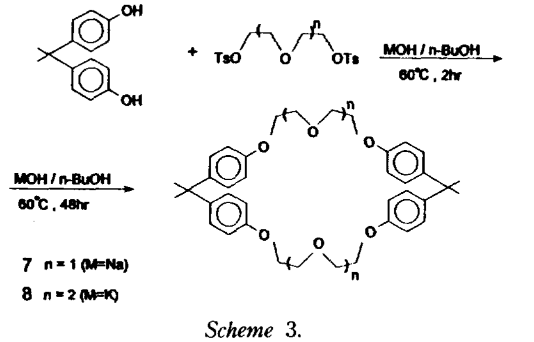


Fig. 3. ^{1}H-NMR spectrums of compounds **7**, **8**.



Scheme 3.

Dimer(7, 8)의 합성. Dimer **7**, **8**은 용매조절법으로 한 반응기 안에서 간단히 합성하였다. 4,4'-Isopropylidenediphenol과 기 합성한 di- **3**, triethyleneglycol ditosylate **2**를 반응시켜 목적물을 얻었다. (*Scheme* 3)

Dimer의 IR은 monomer와 같은 방법으로 확인되며, ^{1}H-NMR 또한 목적한 화합물의 예상치와 일치함을 알 수 있었다. 각 화합물의 수율은 **7**(40%), **8**(30%)로 비교적 좋은 편이다. 합성물 **7**은 갈색 고체를 얻었으며 합성물 **8**은 연한 갈색 반고체를 얻었다. *Fig.* 3에서 ^{1}H-NMR 피크를 보면 **7**에서 없었던 피크가 **8**에서는 δ 3.72에서 나타남을 볼 수 있다. 새로 나타난 피크(c)는 에테르 단위체($-CH_2-O-CH_2-$) 증가에 따른 변화를 보여준다.

전체적으로 반응 합성물의 수율은 좋은 편으로 나타났으며, monomer crown ether(**4**, **5**, **6**) 합성에서 고리 연결시 분자의 고리 크기에 따라 수율의 차이가 나타남을 알 수 있었다. 고리형성시 산소수의 증가에 따라 수율도 증가하였다. 그리고 dimer crown ether(**7**, **8**) 합성에서는 고리 연결시 **7**은 Na^+, 합성물 **8**은 K^+ 존재하에서 수행하였다. 수율은 고리 크기의 증가함에 따라 감소하였다. 그 원인은 template effect에 기인한 것으로 생각되며, 합성물 **4**, **5**, **6**은 전체 반응이 Na^+ 존재하에서 진행됨으로 상대적으로 고리 크기가 작은 분자는 고리 형성시 입체적인 장애를 받은 것으로 생각된다. 그리고 합성물 **7**, **8**은 고리 크기보다 상대적으로 작은 금속(Na^+, K^+)을 사용하여서 수율이 감소한 것으로 생각된다.

2,3,4,5 : 9,10,11,12 : 22,23,24,25 : 29,30,31,32-Tet-

rabenzo-8,8,28,28-tetramethyl-15,18,21,35,38,1-hexaoxacyclotetracontane **7**과 2,3,4,5 : 9,10,11,12 : 25,26,27,28 : 32,33,34,35-tetrabenzo-8,8,31,31-tetramethyl-15,18,21,24,38,41,44,1-octaoxacyclohexatetracontane **8**의 합성에서는 기존의 보호기를 이용한 단계적인 합성법을 사용하지 않고, 용매조절법으로 한 반응기 안에서 2 : 2 고리형성을 시도하여 간단히 합성함으로 반응시간 및 시약을 절약할 수 있었다.

본 논문은 1993년도 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495.
2. Pederson, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017.
3. Bradshaw, J. S.; Stott, P. E. *Tetrahedron* **1980**, *36*, 461.
4. Edema, Jilles J. H.; Buter, J.; Stoct, H. T.; Kellogg, R. M. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 8065.
5. Osvath, P.; Sargeson, A. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 40.
6. Bradshaw, J. S.; Krakowiak, K. E.; An, H.; Wang, T.; Zhn, C.; Izatt, R. M. *Tetrahedron Letters* **1992**, *33*, 4871.
7. Bruce, J. I.; Gahan, L. R.; Hawbley, T. W.; Stranger, R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 702.
8. Lehn, J. M.; Malthete, J.; Levelut, A. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1794.
9. Dietrich, B.; Viout, P.; Lehn, J. M. *Macrocyclic Chemistry*, Part I, VCH: Basel. Cambridge, Weinhein, New York, 1993; p 1~165.
10. Cram, D. J.; Jaeger, R.; Deshayes, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10111.
11. Hamasaki, K.; Ueno, A.; Toda, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 331.
12. Vicens, J.; Bohmer, V. *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Boston, London, 1991; p 3~37.
13. Izatt, R. M.; Lindh, G. C.; Biernat, J. F.; Bochenska, M.; Bruening, R. L.; Bradshaw, J. S.; Christensen, J. J. *J. Incl. Phenom* **1989**, *7*, 487.
14. Castro, P. P.; Georgiadis, T. M.; Diederich, F. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5835.
15. Bradshaw, J. S.; Huszthy, P.; McDaniel, C. W.; Zhu, C. Y.; Dalley, N. K.; Izatt, R. M. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3129.
16. Yatsunami, T.; Sakonaka, A.; Kimura, E. *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 477.
17. Kimura, E.; Fujioka, H.; Kodama, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1158.
18. Chang, S. H.; Yoon, M. H.; Kim, C. S.; Chung, K. B.; Shim, J. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1989**, *33*, 651.
19. Chang, S. H.; Chung, K. B.; Sung, Y. K.; Shim, J. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1988**, *32*, 593.
20. Chang, S. H.; Kim, D. J. *Absts. 9th International Conference on Organic Synthesis*, June 28-July 2, Montreal, Canada, 1992; p 100.

Journal of the Korean Chemical Society
1994, *Vol. 38, No. 3*
Printed in the Republic of Korea

단 신

Pyrrole 유도체와 Dimethyl Acetylenedicarboxylate의 반응에서 초음파 효과

金聖男 · 韓秉熙*
충남대학교 자연과학대학 화학과
(1993. 11. 22 접수)

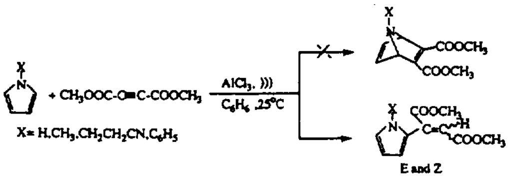
The Effect of Ultrasonic Waves on the Reaction of Pyrroles with Dimethyl Acetylenedicarboxylate

Sung Nam Kim and Byung Hee Han*
Departmetnt of Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea
(Received November 22, 1993)

초음파를 이용한 새로운 유기반응법은 가열, 교반반응과는 큰 차이가 있어 최근 10여년 동안 이에 관한 연구[1]가 급격히 증가하고 있으며 특히 nitrone-unactivated alkenes[1c], benzoquinone-vinylcyclohexene[1d], *d*-xylylene-enone[1e~f], *o*-quinone-diene[1g], 등과 같은 초음파적 [4+2] 고리부가반응에 관한 연구보고도 있다. 이와 같이 유기 초음파 반응에 관한 연구가 활발한 이유는 초음파가 매질인 유기반응 용액을 투과할 때 cavitation에 의하여 순간적으로 발생하는 고온, 고압을 이용함으로 가열이 필요없이 부반응을 줄이고 반응시간을 단축시킬 수 있는 장점이 있기 때문이다[1b,2]. 초음파를 투과시키는 방법으로 초음파 세척기를 그대로 사용하였으나 최근 본 연구자는 초음파 발진자를 직접 반응용기에 강력 접착제로 부착시킨 이상적인 초음파 유기반응기구[3]를 고안 제작 사용하고 있는데 종래의 초음파 세척기나 Suslick의 probe형 반응기구의 단점[4]을 보완시킨 것이 특징이다.

본 연구는 새로운 초음파 반응용기를 이용하여 pyrrole 및 그 유도체와 dimethyl acetylenedicarboxylate와의 반응을 실시하여 예상되는 Michael 부가반응과 [4+2] 고리화 부가반응인 Diels-Alder 반응 중 어느 반응이 일어나는가를 조사 연구하고 그 결과를 교반반응과 비교하여 보았다.

N-substituted pyrrole과 dimethyl acetylenedicarboxylate(DMAD)과 촉매량의 $AlCl_3$을 벤젠 용매하에서 초음파 반응을 시켰을 때 Michael 형태의 부가반응만이 일어나고 Diels-Alder형의 반응생성물은 없었다.



초음파 반응의 경우 단지 수율이 교반반응에 비하여 증가할 뿐이었고 E/Z 비율도 큰 차이가 없음을 관찰할 수 있었는데 그 결과를 정리하여 보면 *Table* 1과 같다.

Pyrrole 자체가 방향성을 가지고 있음에도 불구하고 Michael 형태의 부가반응을 하는 것은 이미 보고된 논문[5]에서도 관찰된 바 있다. Pyrrole의 경우, 같은 반응을 $AlCl_3$을 가하지 않고 초음파 반응을 4시간 동안 반응시킨 결과 단지 5%의 생성물만이 생성되었고 대부분 출발물질을 회수할 수 있었다. 특히 pyrrole 질소 위치의 치환기에 의한 입체적 장애에 따른 이성체 생성의 선택성을 초음파 반응시에 나타나는가를 관찰하였는데 *Table* 1에서 보는 바와 같이 초음파가 치환기 효과에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.